



---

**SOIF 2026**  
**Prova Seletiva Experimental**  
**18 DE DEZEMBRO DE 2025**

---

**INSTRUÇÕES**

1. A prova é composta por 5 questões.
2. A duração da prova é de 5 horas ininterruptas. **O tempo de prova começa no instante de acesso ao caderno de questões.**
3. São permitidos na prova: folhas de papel em branco (veja abaixo), caneta **azul ou preta**, lápis preto de traço forte, régua, borracha ou corretivo, apontador, calculadora científica **não programável** com funções estatísticas básicas e material de básico de desenho (régua, esquadros, transferidor, etc.)
4. **As resoluções devem escritas de próprio punho** em folhas lisas, ou quadriculadas ou milimetradas, etc. Não use editores de texto, nem aplicativos de elaboração de gráficos.
5. As folhas com a resolução de cada questão devem ser escaneadas no formato PDF e reunidas em um único documento PDF (documento resposta). O sistema aceita um documento PDF por questão.
6. Cada documento resposta deve ser enviado (submetido) através da correspondente interface respostas.
7. Quando um documento resposta é enviado a questão é considerada respondida. Não é possível enviar um documento para substituir outro já enviado.
8. Você pode responder as questões (enviar os documentos) em qualquer ordem. **Atenção para não enviar o documento resposta de uma questão no lugar de outra.**
9. Durante a prova, é permitido o uso de celular ou computador **apenas** para acessar o site <https://app.graxaim.org/soif/2025> ou para trocas de mensagens com os coordenadores da SOIF através do endereço [equipeobf@graxaim.org](mailto:equipeobf@graxaim.org). **Todos os demais usos (aplicativos gráficos e numéricos, consultas, busca na internet, etc) são proibidos.**
10. Questões enviadas após do 5 horas do início da prova (acesso ao caderno de questões) não serão avaliadas, apesar do sistema aceitar a submissão normalmente.
11. São vedados comentários e discussões sobre os enunciados das questões, suas respostas e possíveis resoluções nas redes sociais, blogs, fóruns e ferramentas afins de comunicação da internet até as 23h59, horário de Brasília, de 19/12/2024.

Salvo indicação em contrário, expresse a temperatura  $T$  em termos de  $k_b T$ , onde  $k_b$  é a constante de Boltzmann e use eV (elétron-Volt) como unidade de energia.

---

## LGSIM - Aplicativo de Simulação

As questões desta prova devem ser respondidas usando a configuração do app LGSIM disponível em [https://app.graxaim.org/soif/2026/open\\_page/lgsim](https://app.graxaim.org/soif/2026/open_page/lgsim) de interface dado na figura abaixo. Antes de prosseguir, acesse o aplicativo. Se não funcionar, escreva imediatamente para [equipe.obf@graxaim.org](mailto:equipe.obf@graxaim.org).

### LGSIM

#### model

adsorption

#### initial surface state

random ☒

type A ☐

type B ☐

empty ☐

L: 45

reinitialize

#### chemical potential energies and temperature

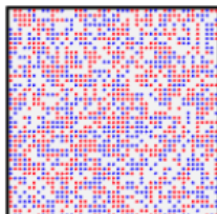
$\mu_A$ : 0

$\mu_B$ : 0

$k_B T$ : 1

run

#### 2D Lattice Gas



$N_A =$  670

$N_B =$  704

$N_0 =$  651

$A_B =$  931

Aplicativo desenvolvido por Ricardo Andreas Sauerwein especialmente para a SOIF 2026. Todos os direitos reservados.

### Observações:

- O ajuste da temperatura  $T$  no aplicativo é feito por meio da caixa de entrada  $k_B T$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann. Ao longo desta prova, assuma  $k_B = 1$  e que o valor informado de  $k_B T$  está em eV (elétron-volt). Dessa forma, um ajuste do aplicativo em  $k_B T \approx 0,026$  corresponde a uma temperatura de aproximadamente 300 K.
- No aplicativo, os ajustes dos potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ , grandezas definidas ao longo da prova, também são expressos em eV.

## Instruções Adicionais

- **Todas as respostas devem ser justificadas** em termos dos resultados experimentais. Isso pode exigir tabelas, gráficos, ajustes, manipulação de dados experimentais, relação destes com conhecimento teórico prévio ou apresentado na prova, etc.
- Tabelas, gráficos, ajustes, etc, têm razões de ser. Faz parte da questão decidir o que fazer.

### Introdução – Gás de Rede

Moléculas adsorvidas em uma superfície sólida podem se mover ao longo dela, comportando-se como um gás bidimensional. Esse fato é explorado em diversos catalisadores, pois, ao restringir o movimento das moléculas a um plano (2D), a probabilidade de colisões entre reagentes pode ser significativamente maior do que em um gás tridimensional (3D).

Nesta prova você investigará um modelo simplificado de *adsorção competitiva* de duas espécies gasosas, aqui denominadas  $A$  e  $B$ , em uma superfície sólida. A superfície é representada por uma rede quadrada de sítios de adsorção.

Cada sítio da rede pode estar em um dos três estados:

1. vazio;
2. ocupado por uma molécula  $A$ ;
3. ocupado por uma molécula  $B$ .

As duas espécies apresentam energias de adsorção distintas. No modelo adotado,

- a espécie  $A$  possui energia de adsorção  $\epsilon_A < 0$ ;
- a espécie  $B$  possui energia de adsorção  $\epsilon_B < 0$ .

A afinidade da superfície por cada gás também pode ser controlada por meio de dois parâmetros chamados *potenciais químicos*,  $\mu_A$  e  $\mu_B$ , associados às espécies  $A$  e  $B$ , respectivamente. Quando uma molécula  $A$  é adsorvida na superfície, a energia do sistema varia de um termo proporcional a  $\mu_A$ . Esse parâmetro, que tem dimensão de energia, pode assumir valores positivos ou negativos.

Fisicamente, os potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$  são determinados pela concentração das moléculas  $A$  e  $B$  no gás envolvente, que atua como um reservatório térmico e de partículas. No equilíbrio, a temperatura  $T$  e os potenciais químicos do gás envolvente são iguais aos dos gases adsorvidos na superfície.

Além das energias de adsorção e dos potenciais químicos, o modelo inclui um termo de interação entre moléculas adsorvidas. Em particular, a vizinhança entre moléculas  $A$  e  $B$  é energeticamente favorecida: a cada par  $A$ – $B$  em sítios primeiros vizinhos está associada uma energia de interação  $J < 0$ .

Dessa forma, a energia de uma dada configuração do sistema pode ser escrita como

$$E(N_A, N_B, N_{AB}) = (\epsilon_A - \mu_A)N_A + (\epsilon_B - \mu_B)N_B + J N_{AB}, \quad (1)$$

onde

- $N_A$  é o número de moléculas  $A$  adsorvidas;
- $N_B$  é o número de moléculas  $B$  adsorvidas;

- $N_{AB}$  é o número de pares  $A-B$  em sítios primeiros vizinhos.

A simulação é realizada em uma rede quadrada; assim, cada sítio possui quatro primeiros vizinhos. Os primeiros vizinhos do sítio  $(i, j)$  são  $(i, j + 1)$ ,  $(i, j - 1)$ ,  $(i + 1, j)$  e  $(i - 1, j)$ . São adotadas condições periódicas de contorno, de modo que os sítios  $(1, j)$  e  $(L, j)$  são vizinhos, assim como  $(i, 1)$  e  $(i, L)$ , onde  $L$  é o número de linhas (e de colunas) da rede.

No simulador utilizado nesta prova é possível selecionar dois **modelos**:

1. *adsorção*;
2. *adsorção + reação*.

No **primeiro modelo**, o sistema evolui segundo um algoritmo de Monte Carlo, gerando configurações com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann

$$P(N_A, N_B, N_{AB}) \propto \exp[-\beta E(N_A, N_B, N_{AB})], \quad \beta = \frac{1}{k_b T}. \quad (2)$$

Esse procedimento simula as flutuações termodinâmicas de uma superfície em equilíbrio com o gás envolvente, no qual moléculas podem ser adsorvidas ou dessorvidas continuamente, mantendo-se um equilíbrio dinâmico.

No **segundo modelo**, além dos processos de adsorção e dessorção, a simulação inclui uma reação química: a cada varredura da rede, todos os pares de primeiros vizinhos são examinados e, sempre que um par  $A-B$  é encontrado, assume-se que ele pode reagir com uma probabilidade  $P_{\text{react}}$ . Caso a reação ocorra, ambas as moléculas deixam a superfície e retornam ao gás envolvente.

A presença da reação retira o sistema do equilíbrio termodinâmico. Ainda assim, para valores pequenos de  $P_{\text{react}}$ , o sistema pode atingir um estado estacionário no qual as quantidades médias observáveis permanecem constantes no tempo.

Na **Parte A** desta prova, você utilizará o simulador sempre no modelo de *adsorção* e investigará o comportamento do sistema sob diferentes condições. Em particular, deverá determinar os valores de  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  e  $J$ .

Na **Parte B**, o simulador será utilizado no modelo de *adsorção + reação*. O objetivo é analisar como um valor pequeno e desconhecido de  $P_{\text{react}}$  modifica o comportamento do sistema e como esse parâmetro pode ser estimado a partir dos observáveis disponíveis.

## Introdução – Observáveis

O aplicativo utilizado nesta prova possui os seguintes ajustes:

- seleção do modelo (*adsorção* ou *adsorção + reação*);
- estado inicial da rede;
- tamanho da rede  $L$ ;
- potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ ;
- temperatura  $T$ .

Assim que a página é carregada, todos os parâmetros, exceto  $L$ , possuem valores iniciais pré-definidos.

- O estado inicial da rede pode ser: aleatório (*random*, padrão), totalmente preenchido por moléculas  $A$ , totalmente preenchido por moléculas  $B$  ou completamente vazio.
- O estado inicial **nunca** deve ser utilizado no cálculo de médias, pois ele não representa uma configuração típica do sistema em equilíbrio ou em estado estacionário. Na dúvida, utilize sempre o estado aleatório.
- O tamanho da rede pode variar entre  $1 \leq L \leq 50$ .
- A temperatura pode variar no intervalo  $0,001 \leq T \leq 10$  (valor inicial  $T = 1$ ).
- Os potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$  podem variar no intervalo  $-10 \leq \mu_{A,B} \leq 10$  (valores iniciais  $\mu_A = \mu_B = 0$ ).

Ao selecionar o modelo *adsorção*, definir  $L$  e os demais parâmetros, cada vez que o botão **run** é pressionado, o simulador gera uma nova configuração da rede com probabilidade proporcional ao fator de Boltzmann definido na Eq. (2).

Na parte inferior do simulador são exibidos os valores instantâneos das seguintes grandezas:

$$N_A, \quad N_B, \quad N_0 = L^2 - (N_A + N_B), \quad N_{AB}.$$

Os valores de equilíbrio (ou valores médios em regime estacionário) dessas grandezas constituem os **observáveis físicos** do sistema. Eles são estimados a partir das frações médias:

$$f_A(T, \mu_A, \mu_B) \equiv \frac{\langle N_A \rangle}{N}, \quad (3)$$

$$f_B(T, \mu_A, \mu_B) \equiv \frac{\langle N_B \rangle}{N}, \quad (4)$$

$$f_{AB}(T, \mu_A, \mu_B) \equiv \frac{\langle N_{AB} \rangle}{2N}, \quad (5)$$

onde  $N = L^2$  é o número total de sítios da rede e  $\langle \dots \rangle$  indica a média sobre  $M$  configurações amostradas.

O fator  $2N$  no denominador de  $f_{AB}$  decorre do fato de que, em uma rede quadrada com condições periódicas de contorno, existem exatamente  $2N$  ligações entre pares de sítios primeiros vizinhos.

## Parte A

**Questão 1 (20 pts).** Nesta questão você irá se familiarizar com o sistema, com o processo de cálculo de médias e com a interpretação física dessas médias.

Estamos particularmente interessados em como as estimativas das grandezas observáveis são afetadas pelo tamanho da amostragem e pelo tamanho da rede.

De acordo com a distribuição de Boltzmann, Eq. (2), no limite de *temperatura infinita* ( $T \rightarrow \infty$ , ou  $\beta \rightarrow 0$ ), a probabilidade de ocorrência dos diferentes microestados torna-se independente da energia. Nesse caso, todos os estados possíveis de um sítio são equiprováveis.

Para  $\mu_A = \mu_B = 0$ , espera-se então que, no limite de temperatura infinita, as frações médias de sítios ocupados satisfaçam

$$f_A = f_B = f_0 = \frac{1}{3}.$$

Na prática, entretanto, as estimativas dessas grandezas podem ser afetadas por *baixa estatística*, seja devido a uma amostragem pequena, seja devido ao uso de redes de tamanho reduzido.

Inicialmente, fixe os parâmetros: modelo = *adsorção*,  $T = 1,000$ ,  $\mu_A = 0$  e  $\mu_B = 0$ . Em seguida, estime as frações médias  $f_{A,N}$  e  $f_{B,N}$ , bem como suas respectivas incertezas  $\sigma_{A,N}$ , para redes com  $N = L^2$  sítios, usando

$$L = 10, 20, 30, 40 \text{ e } 50,$$

e uma amostragem de  $M = 10$  configurações. (Lembre-se de sempre descartar a configuração inicial.)

- (a) Organize seus resultados em uma tabela.
- (b) Como as incertezas  $\sigma_{A,N}$  e  $\sigma_{B,N}$  dependem do tamanho da rede  $N$ ?
- (c) Com uma amostragem de  $M = 10$ , a partir de que valor de  $L$  o sistema passa a exibir um comportamento compatível com o limite de temperatura infinita?

**Questão 2 (15 pts).** Ajuste o sistema para o modelo *adsorção*.

Escolha uma temperatura  $T$  adequada: ela não deve ser tão alta a ponto de o sistema exibir comportamento típico de temperatura infinita, nem tão baixa a ponto de a rede permanecer praticamente congelada em um único estado. Ajuste o potencial químico  $\mu_B$  de modo que, durante a simulação, não haja sítios ocupados por moléculas da espécie  $B$ .

Nessas circunstâncias, o sistema reduz-se a um gás de rede constituído apenas por moléculas  $A$  e sítios vazios, sem interações entre partículas. Mostre que, no equilíbrio, a razão entre as frações médias de sítios ocupados e vazios é dada por

$$r_A \equiv \frac{f_A(T, \mu_A, \mu_B)}{f_0(T, \mu_A, \mu_B)} = \exp[-\beta(\epsilon_A - \mu_A)]. \quad (6)$$

Escolha um valor adequado de  $L$ .

- (a) Mostre que a Eq. (6) permite estimar a energia de adsorção  $\epsilon_A$  a partir das médias obtidas no simulador.
- (b) Determine  $\epsilon_A$  utilizando uma metodologia que garanta a precisão do resultado. O valor obtido será utilizado na Questão 4.

**Questão 3 (15 pts).** Ajuste o sistema para o modelo *adsorção*.

Repita a análise realizada na Questão 2, fazendo as modificações necessárias para investigar uma rede na qual há apenas moléculas da espécie  $B$  e sítios vazios. Em particular, ajuste o potencial químico  $\mu_A$  de modo que, durante a simulação, não haja sítios ocupados por moléculas da espécie  $A$ .

Determine a energia de adsorção  $\epsilon_B$ .

**Questão 4 (20 pts).** Ajuste o sistema para o modelo *adsorção*.

Fixe os valores das energias de adsorção  $\epsilon_A$  e  $\epsilon_B$  determinados nas Questões 2 e 3, bem como os potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$ . Nessas condições, a única contribuição energética adicional às energias de sítio é devida à interação entre pares  $A-B$  em sítios primeiros vizinhos.

Mostre que, no equilíbrio, a probabilidade de uma configuração com  $N_{AB}$  pares  $A-B$  é proporcional a

$$P(N_{AB}) \propto \exp[-\beta J N_{AB}], \quad (7)$$

onde  $\beta = 1/T$ .

Escolha um valor adequado de  $L$ .

- (a) Mostre que a Eq. (7) permite estimar a energia de interação  $J$  a partir das médias obtidas no simulador.
- (b) Determine o valor de  $J$  utilizando uma metodologia que garanta a precisão do resultado.

## Parte B

**Questão 5 (30 pts).** Nesta questão você utilizará o modelo *adsorção + reação*.

Fixe os valores de  $\epsilon_A$ ,  $\epsilon_B$  e  $J$  determinados nas Questões 2, 3 e 4, bem como os potenciais químicos  $\mu_A$  e  $\mu_B$  e a temperatura  $T$ . Escolha um valor adequado de  $L$ .

Ative o mecanismo de reação e estime os valores médios de  $N_A$ ,  $N_B$  e  $N_{AB}$  após o sistema atingir um regime estacionário.

- (a) Compare os valores médios de  $N_{AB}$  obtidos com e sem reação. O que muda qualitativamente no comportamento do sistema? Compare com resultados da Questão 4.
- (b) Explique por que a distribuição de Boltzmann, Eq. (7), deixa de descrever corretamente o sistema quando a reação é ativada. (Dica: argumente em termos de equilíbrio dinâmico.)
- (c) Apesar disso, o sistema atinge um estado estacionário com valores médios bem definidos. Usando um argumento de balanço entre formação e remoção de pares  $A-B$ , discuta como o valor de  $P_{\text{react}}$  poderia ser estimado a partir dos observáveis disponíveis, ainda que não seja possível determiná-lo com precisão.